УДК 502.174

В.В. ОЗЕРЯНСКАЯ, А.В. КОЛБАСИН, А.А. СОГОМОНЯН, И.С. РЫБАЛКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДА ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Дана оценка эффективности применения метода гальванохимической обработки для очистки гальванических стоков. Проведен модельный лабораторный эксперимент, результаты которого показали высокую (более 99%) степень очистки воды от ионов тяжелых металлов и ряда анионов.

Ключевые слова: *гальваническое производство, очистка сточных вод, электрохимические методы, гальванохимическая обработка.*

Введение. В области защиты окружающей среды от антропогенных загрязнений особое место занимает охрана водного бассейна. Основным негативным фактором, влияющим на состояние водных экосистем, является сброс сточных вод промышленными предприятиями. Обеспечение экологической безопасности производственных стоков является одной из актуальных задач для многих отраслей промышленности России, в том числе машиностроения. Подходы к решению этой задачи тесно связаны с проблемой очистки промышленных сточных вод перед их сбросом в канализационную сеть или природные водоемы.

Гальваническое производство относится к числу наиболее неэкологичных [1, 2]. Основная масса используемых в этом производстве химических веществ поступает со сточными водами в канализацию. Эти вещества (соли тяжелых металлов, кислоты, щелочи и др.) в большинстве своем являются как токсичными, так и дефицитными.

Широко распространенные в гальванопроизводстве очистные сооружения, базирующиеся на реагентных способах очистки, сложны в эксплуатации, требуют большого количества реагентов, дорогого оборудования и аппаратуры в химически стойком исполнении [1]. Система автоматизированного контроля и дозирования реагентов должна быть под постоянным наблюдением квалифицированного персонала, от которого зависит качество очистки. Очищенные стоки характеризуются высоким солесодержанием, в них не достигаются значения предельно допустимых концентраций (ПДК) по основным компонентам – тяжелым металлам, а выпадающий в осадок шлам составляет до 10% объема очищенных стоков [1].

Проведенный информационно-аналитический поиск показал, что в промышленности перспективными методами очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов (экологически и экономически) являются мембранные и электрохимические методы, среди которых – метод гальванохимической обработки (ГХО) [1-7]. Цель наших исследований состояла в оценке возможности использования этого метода для очистки сточных вод гальванических производств.

Постановка задачи. В основу метода ГХО положен принцип работы короткозамкнутого гальванического элемента: смесь токопроводящих материалов (железо–кокс, алюминий–кокс, железо–медь и т.д.) помещают в очищаемый раствор и там образуется множество гальванопар [3]. За счет разности электрохимических потенциалов железо (алюминий) анодно поляризуется и переходит в раствор, кислород восстанавливается на катоде до гидроксид-анионов без наложения тока от внешнего источника [3]. Кокс (медь) в гальванопаре поляризуется катодно. В присутствии кислорода на катоде протекают реакции:

$$2H_2O+2e \rightarrow H_2+2OH^-$$

$$2H_2O+O_2+4e \rightarrow 4OH^-$$

$$M^{n+}+ne \rightarrow M$$

а на аноде реакции:

$$Fe-2e\rightarrow Fe^{2+}$$

$$Fe^{2+}+2OH^{-}\rightarrow Fe(OH)_2$$

$$4Fe(OH)_2+O_2\rightarrow 4FeO(OH)+2H_2O$$

При достижении в растворе мольного соотношения $Fe(III):Fe(II)=2:1$ образуется магнетит [3, 8]:

$$Fe^{2+}+2Fe^{3+}+8OH^{-}\rightarrow Fe_3O_4+4H_2O$$

Гальваногенерированный оксогидрат железа, представляющий собой смесь рентгеноаморфной и кристаллической фаз состоит из двух модификаций: гидроксида железа (III) и гетита с преимущественным преобладанием последнего [8].

В ходе ГХО в сточных водах протекают разнообразные физико-химические процессы: цементация, восстановление ионов металлов и поливалентных анионов, а также их захват образующимся оксогидратом железа $FeO(OH)$ – вследствие соосаждения, ионного обмена, комплексообразования, сорбции примесей на свежеобразованных поверхностях гидроксидов железа; включение анионов в коллоидную мицеллу гидроксидов железа с образованием нерастворимых оксогидрокомплексов [3, 5]. Осаждение тяжелых металлов из растворов при ГХО происходит, в основном, вследствие гидролитического осаждения примесей и сорбции на оксогидрате железа [3, 6, 8].

Таким образом, при ГХО растворенные примеси трансформируются в твердофазные осадки металлов. Микротоки, образующиеся в поле гальванопары, губительно действуют на патогенную микрофлору сточных вод, тем самым обеспечивая их обеззараживание [3].

Метод ГХО весьма экономичен и обладает низкой удельной энергоемкостью благодаря тому, что электрическая цепь между элементами гальванопары возникает при погружении их в обрабатываемый раствор в условиях отсутствия внешнего источника энергии. Гальванохимическая обработка является безреагентным методом очистки сточных вод и позволяет снижать концентрации примесей до норм ПДК [3, 4].

Очистка сточных вод с использованием гальванопар «железо – кокс» и «алюминий – кокс» положена в основу работы бессточных систем водопользования на ряде металлургических предприятий Москвы, Санкт-Петербурга, Урала [3, 5-7]. Современные установки ГХО имеют высокую степень очистки сточных вод, просты в оформлении, компактны, обладают различной производительностью и степенью автоматизации. Наиболее эффективен метод ГХО в условиях наличия в обрабатываемом растворе значительного количества атмосферного кислорода, поэтому хорошая аэрация обрабатываемых сточных вод способствует повышению степени очистки [6].

Согласно опыту эксплуатации очистных сооружений, применение метода ГХО особенно целесообразно при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов, а также неорганических анионов (цианидов, сульфатов, фторидов и др.), находящихся как в растворенном, так и во взвешенном состоянии [3, 5-7]. Такие показатели характеризуют данный метод как хорошо соответствующий нуждам очистки гальванических стоков. Для подтверждения этого вывода мы сочли необходимым провести дополнительные лабораторные испытания. В качестве объекта исследования была использована модель сточных вод цеха гальванопокрытий, представляющая собой раствор солей ряда тяжелых металлов с концентрациями, приближенными к реальным для гальванических стоков (см. таблицу).

Методика и результаты эксперимента. Лабораторный эксперимент заключался в проведении количественного анализа модельного раствора по отдельным компонентам до и после ГХО, которая осуществлялась следующим образом. Смешивали железную стружку и гранулированный графит в массовом соотношении 4:1. Полученную смесь загружали в толстостенную плоскодонную склянку вместимостью 250 мл, добавляли исследуемый раствор до метки 200 мл. Склянку закрывали герметично притертой пробкой с газоотводной трубкой, соединенной с баллоном со сжатым газом (кислородом) и помещали в автоматическую вибромешалку WU-54. Затем ослабляли вентиль редуктора на кислородном баллоне настолько, чтобы газ поступал в раствор («пробулькивал») с определенной (4-5 пузырьков в секунду) скоростью. В таких условиях – при постоянном встряхивании-перемешивании и аэрации кислородом – склянку выдерживали 20 мин, затем установку разбирали и отфильтровывали осадок на воронке Бюхнера. Испытания повторяли 3 раза и усредняли результаты.

При проведении количественного анализа модельного раствора использовали стандартные химико-аналитические методики определения концентраций отдельных элементов (или ионов), руководствуясь указаниями [9]. Так, содержание в растворе меди и никеля устанавливали с помощью электрогравиметрического метода; железа, цинка, кадмия, CN^- и F^- – методом комплексонометрического титрования; SO_4^{2-} – гравиметрическим методом (осадительное титрование). Для определения концентрации Cr (III) и Cr (VI) применяли перманганатометрическое титрование (метод замещения).

Изменение содержания примесей в воде после модельной ГХО

Компонент	Концентрация, мг/л		Эффективность очистки, %
	исходная	остаточная	
Железо	88,5	0,08	99,91
Никель	32,5	0,10	99,69
Цинк	130,0	0,09	99,93
Медь	95,5	0,05	99,95
Кадмий	125,0	0,10	99,92
Cr (III)	100,0	0,05	99,95
Cr (VI)	80,0	0	100
CN^-	200,0	0	100
SO_4^{2-}	200,0	0,03	99,98
F^-	200,0	0,08	99,96

Результаты выполненных исследований сведены в таблицу. Они свидетельствуют о высокой степени очистки воды от ионов тяжелых металлов методом ГХО: от 99,69% для никеля до 100% в случае шестивалентного хрома. Удаление анионов также оказалось весьма эффективно: от 99,96% для F^- до 100% в случае CN^-. По всему изученному ряду примесей степень очистки воды гальванохимическим способом превысила 99%, при этом удалось полностью избавиться от наиболее токсичных загрязнителей – Cr (VI) и цианидов.

Выводы. Проведенный модельный лабораторный эксперимент показал высокую эффективность применения метода гальванохимической обработки для очистки сточных вод гальванопроизводств от таких тяжелых металлов, как железо, никель, цинк, медь, кадмий, хром, а также от цианидов, сульфатов и фторидов.

Библиографический список

1. Гребенюк В.Д. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод гальванических производств / В.Д. Гребенюк, Т.Т. Соболевская, А.Г. Махно // Химия и технология воды. – 1989. – Т.11, №5. – С.407-421.
2. Калиновский Е.А. Безотходные технологии очистки сточных вод. В 2 ч. Ч.1. Очистка гальванических стоков / Е.А. Калиновский, О.Л. Саранин // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. – №1. – С.48-53.
3. Соложенкин П.М. Гальванохимическая обработка сточных вод / П.М. Соложенкин, В.П. Небера // Экология и пром-сть России. – 2000. – №7. – С.10-13.
4. Чернова О.П. Гальваноочистка сточных вод металлургических производств / О.П. Чернова, Г.М. Курдюмов // 75-МИСиС. – М.: МИСиС, 1997. – С.291-295.
5. Золотников А.Н. Установка для очистки сточных вод методом гальванокоагуляции / А.Н. Золотников, С.Л. Громов // Хим. пром-сть. – 1993. – №3-4. – С.63-65.

6. Громов С.Л. Очистка сточных вод методом гальванокоагуляции / С.Л. Громов, А.Н. Золотников // Хим. пром-сть. – 1993. – №3-4. – С.61-62.

7. Использование гальванокоагуляционного аппарата для очистки сточных вод от меди и мышьяка / В.А. Феофанов [и др.] // Сб. науч. тр. «Казмеханобр». – 1984. – №27. – С.44-48.

8. О природе оксогидратной фазы, образующейся при гальваноочистке сточных вод / Г.М. Курдюмов [и др.] // Журн. прикладной химии. – 1993. – Т.66, №8. – С.1716-1721.

9. Алексеев В.Н. Количественный анализ / В.Н. Алексеев. – М.: Химия, 1972. – 504 с.

Материал поступил в редакцию 20.10.10

References

1. Grebenyuk V.D. Sostoyanie i perspektivy razvitiya metodov ochistki stochnyh vod gal'vanicheskih proizvodstv / V.D. Grebenyuk, T.T. Sobolevskaya, A.G. Mahno // Himiya i tehnologiya vody. – 1989. – T.11, №5. – S.407-421. – In Russian.

2. Kalinovskii E.A. Bezothodnye tehnologii ochistki stochnyh vod. V 2 ch. Ch.1. Ochistka gal'vanicheskih stokov / E.A. Kalinovskii, O.L. Saranin // Ekotehnologii i resursosberejenie. – 1999. – №1. – S.48-53. – In Russian.

3. Solojenkin P.M. Gal'vanohimicheskaya obrabotka stochnyh vod / P.M. Solojenkin, V.P. Nebera // Ekologiya i prom-st' Rossii. – 2000. – №7. – S.10-13. – In Russian.

4. Chernova O.P. Gal'vanoochistka stochnyh vod metallurgicheskih proizvodstv / O.P. Chernova, G.M. Kurdyumov // 75-MISiS. – M.: MISiS, 1997. – S.291-295. – In Russian.

5. Zolotnikov A.N. Ustanovka dlya ochistki stochnyh vod metodom gal'vanokoagulyacii / A.N. Zolotnikov, S.L. Gromov // Him. prom-st'. – 1993. – №3-4. – S.63-65. – In Russian.

6. Gromov S.L. Ochistka stochnyh vod metodom gal'vanokoagulyacii / S.L. Gromov, A.N. Zolotnikov // Him. prom-st'. – 1993. – №3-4. – S.61-62. – In Russian.

7. Ispol'zovanie gal'vanokoagulyacionnogo apparata dlya ochistki stochnyh vod ot medi i mysh'yaka / V.A. Feofanov [i dr.] // Sb. nauch. tr. «Kazmehanobr». – 1984. – №27. – S.44-48. – In Russian.

8. O prirode oksogidratnoi fazy, obrazuyuscheisya pri gal'vanoochistke stochnyh vod / G.M. Kurdyumov [i dr.] // Jurn. prikladnoi himii. – 1993. – T.66, №8. – S.1716-1721. – In Russian.

9. Alekseev V.N. Kolichestvennyi analiz / V.N. Alekseev. – M.: Himiya, 1972. – 504 s. – In Russian.

V.V. OZERYANSKAYA, A.V. KOLBASIN, A.A. SOGOMONYAN, I.S. RYBALKINA

STUDY ON GALVANOCHEMICAL TREATMENT EFFICIENCY FOR WASTE WATER PURIFICATION IN GALVANIC PRODUCTION

Galvanochemical treatment efficiency for the galvanic waste purification is estimated. Results of the model laboratory experiment have shown high (over 99%) degree of water purification from heavy metal ions and a number of anions.

***Keywords**: galvanic production, sewage treatment, electrochemical methods, galvanochemical treatment.*

ОЗЕРЯНСКАЯ Виктория Викторовна, доцент кафедры «Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды» Донского государственного технического университета, кандидат химических наук (1997), доцент (2004). Окончила Ростовский государственный университет (1993).

Область научных интересов: альтернативные способы очистки сточных вод и утилизации твердых отходов машиностроительных производств, создание материалов для экологически чистых источников тока.

Автор 40 научных публикаций.

ovic@km.ru

КОЛБАСИН Антон Викторович (р. 1992), студент кафедры «Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды» Донского государственного технического университета.
Область научных интересов: инновационные технологии защиты окружающей среды.

antoxa_55592@mail.ru

СОГОМОНЯН Армине Ашотовна, студентка кафедры «Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды» Донского государственного технического университета.
Область научных интересов: водоочистка и водоподготовка, утилизация твердых отходов.

samosud666@rambler.ru

РЫБАЛКИНА Инна Сергеевна, магистрант кафедры «Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды» по направлению 280200 «Защита окружающей среды» Донского государственного технического университета.
Область научных интересов: очистка сточных вод предприятий машиностроения.

inno4ka_5_88@mail.ru

Victoria V. OZERYANSKAYA, Associate Professor of the Life and Environment Protection Sciences Department, Don State Technical University. Candidate of Science in Chemistry (1997), Associate Professor (2004). She graduated from Rostov State University (1993).
Research interests: alternative technique of waste water treatment and solid waste utilization of engineering manufactures, creation of materials for environmentally appropriate current sources.
Author of 40 publications.

Anton V. KOLBASIN (1992), Student of the Life and Environment Protection Sciences Department, Don State Technical University.
Research interests: innovative technologies of environment protection.

Armine A. SOGOMONYAN, Student of the Life and Environment Protection Sciences Department, Don State Technical University.
Research interests: water purification and reclamation, solid waste utilization.

Inna S. RYBALKINA, Master of Science of the Life and Environment Protection Sciences Department, majoring in 280200 «Environment Protection», Don State Technical University.
Research interests: sewage treatment of engineering manufactures.